

Production of adiponitrile by hydrocyanation of butadiene uses a catalyst comprising a Group VIII metal complex having at least one tricyclic bifunctional phosphorus, arsenic or antimony ligand

Veröffentlichungsnr. (Sek.) DE10046025
 Veröffentlichungsdatum : 2002-03-28
 Erfinder : KUNSMANN-KEITEL DAGMAR PASCAL (DE); BARTSCH MICHAEL (DE); BAUMANN ROBERT (DE); HADERLEIN GERD (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE); VOGT DIETER (NL); HEWAT ALISON (NL)
 Anmelder : BASF AG (DE)
 Veröffentlichungsnummer : ☐ DE10046025
 Aktenzeichen:
 (EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20001046025 20000918
 Prioritätsaktenzeichen:
 (EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20001046025 20000918
 Klassifikationssymbol (IPC) C07C253/10; C07C255/04; B01J31/12; C07F15/04; C07F9/6561; C07F9/6574
 Klassifikationssymbol (EC) : C07C253/30; B01J31/18C; B01J31/24; C07C253/10
 Klassifikationssymbol (EC) : C07C253/30; B01J31/18C; B01J31/24; C07C253/10
 Korrespondierende Patentschriften

Bibliographische Daten

Production of adiponitrile from butadiene and hydrogen cyanide uses a catalyst comprising a Group VIII metal complex having at least one tricyclic bifunctional phosphorus, arsenic or antimony ligand. Production of adiponitrile by: (a) reacting butadiene with hydrogen cyanide in the presence of a catalyst, (b) optionally catalytically isomerizing the resulting mixture of pentenenitriles to convert branched nitriles to linear nitriles, and (c) reacting the nitrile mixture with hydrogen cyanide in the presence of a catalyst comprises performing steps (a), (b) and/or (c) in the presence of a catalyst comprising a Group VIII metal complex having at least one ligand of formula (I). A<1>, A<2> = O, Si, SiRR, NR or CRR; R = H, alkyl, cycloalkyl, heterocycloalkyl, aryl or heteroaryl; Y<1>, Y<2> = groups comprising one or more P, As or Sb atoms, each directly bonded to at least two O, S or NR' heteroatoms; R' = H, alkyl, cycloalkyl or aryl; R<1>-R<4> = R, COOR', COOM, SO2R', SO3M, N(R')2, N(R')3<+>X<->, OR', SR', (CHR"CH2O)xR', (CH2NR')xR', (CH2CH2NR')xR', halogen, CF3, NO2, acyl or CN, or R<1> and/or R<3> can form fused ring systems with 1-3 rings; R = H, Me or Et; M = a cation; X = an anion; x = 1-120. An independent claim is also included for a process for isomerizing branched aliphatic monoalkenenitriles to linear aliphatic monoalkenenitriles using such a catalyst.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 46 025 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 46 025.9
㉔ Anmeldetag: 18. 9. 2000
㉕ Offenlegungstag: 28. 3. 2002

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 253/10
C 07 C 255/04
B 01 J 31/12
C 07 F 15/04
// C 07 F 9/6561,
9/6574

DE 100 46 025 A 1

⑦ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦a Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦b Erfinder:
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pascal, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283
Darmstadt, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Vogt, Dieter, Prof. Dr.,
Eindhoven, NL; Hewat, Alison, Eindhoven, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤a Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril
⑤b Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man 1,3-Butadien mit einem Äquivalent Cyanwasserstoff katalysiert hydrocyaniert, das dabei erhaltene Nitrilgemisch gegebenenfalls katalytisch isomerisiert und anschließend das Nitrilgemisch nochmals katalytisch hydrocyaniert, wobei wenigstens einer dieser Reaktionsschritte in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden umfasst, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen, gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst, aufweist.

DE 100 46 025 A 1

Beschreibung

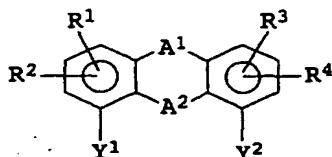
- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man 1,3-Butadien mit einem Äquivalent Cyanwasserstoff katalytisch hydrocyanisiert, das dabei erhaltene Nitrilgemisch gegebenenfalls katalytisch isomerisiert und anschließend das Nitrilgemisch nochmals katalytisch hydrocyanisiert, wobei wenigstens einer dieser Reaktionsschritte in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden umfasst, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile sowie ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile in Gegenwart eines solchen Katalysators.
- [0002] Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an α,ω -Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. α,ω -Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind daher im Wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.
- [0003] Es sind unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben, u. a. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff. Nach diesem Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet.
- [0004] In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465-486 wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet.
- [0005] In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 1292, werden chirale Aryldiphosphite als Liganden für Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben. Bei diesen Liganden ist die Phosphitgruppe über zwei ihrer Sauerstoffatome an die 3- und 3'-Positionen einer 2,2'-Binaphthyleinheit gebunden, mit der sie so einen 7-gliedrigen Heterocyclen bildet. Zusätzlich können zwei dieser Heterocyclen ebenfalls über eine 2,2'-Binaphthyleinheit zu einem zweizähligen Chelatliganden verknüpft sein. In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 803 f., werden dazu analoge Chelatdiphosphit-Komplexe von Nickel(0) und Platin(0) beschrieben, wobei als verbrückende Gruppe anstelle einer 2,2'-Binaphthyleinheit eine 2,2'-Biphenyleinheit eingesetzt wird.
- [0006] Die WO 96/22968 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Hydrocyanierung diolefinischer Verbindungen und zur Isomerisierung der resultierenden, nichtkonjugierten 2-Alkyl-3-monoalkennitrile, wobei ein Nickel(0)-Katalysator auf Basis eines mehrzähligen Phosphitliganden in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor eingesetzt wird. Die Phosphitgruppen dieser mehrzähligen Liganden sind dabei wiederum Bestandteile von Aryl-anellierten Heterocyclen und gegebenenfalls über Aryl-anellierte Gruppen verbrückt.
- [0007] Die DE-A-198 25 212 beschreibt einen Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe auf Basis eines zweizähligen Phosphonitliganden sowie ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile und ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, jeweils unter Einsatz eines solchen Katalysators.
- [0008] Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt den Einsatz von Chelatliganden mit Xanthen-Grundgerüst in Katalysatoren zur Hydrocyanierung.
- [0009] Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben.
- [0010] Die WO-A-95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratome an ein Xanthen-Grundgerüst gebunden sein können sowie den Einsatz dieser Liganden in Katalysatoren für die Hydrocyanierung.
- [0011] Die DE-A-198 27 232 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 1-, 2- oder mehrzähligen Phosphinitliganden, worin das Phosphor- und das Sauerstoffatom der Phosphinitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen sind sowie deren Einsatz zur Hydrocyanierung und Hydroformylierung. Dabei können die zweizähligen Liganden unter anderem ein Xanthen-Grundgerüst aufweisen.
- [0012] Der Einsatz von Chelatphosphoniten und -phosphiten mit Xanthen-Grundgerüst als Liganden in Katalysatoren zur Hydrocyanierung ist in den zuvor genannten Dokumenten nicht beschrieben.
- [0013] W. Goertz et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, S. 2981-2988 den Einsatz von Chelatphosphinen und -phosphoniten mit Thioxanthen-Grundgerüst zur Nickel-katalysierten Hydrocyanierung von Styrol. Ein Einsatz zur Hydrocyanierung nichtaktivierter Olefine und insbesondere von 1,3-Butadien wird nicht beschrieben.
- [0014] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen die eingesetzten Katalysatoren bei der Erst- und/oder Zweitaddition von Cyanwasserstoff eine hohe Selektivität und eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Bevorzugt sollen die eingesetzten Katalysatoren eine gute Stabilität gegenüber überschüssigem Cyanwasserstoff aufweisen.
- [0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril gelöst wird, wobei man als Katalysator für wenigstens einen der Schritte: Erstaddition von HCN, gegebenenfalls Isomerisierung der dabei erhaltenen Monoalkennitrile und Zweitaddition von HCN, wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Phosphor-, Arsen- und/oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt. Dabei umfasst diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- und/oder Sb-Atom aufweisende

Gruppen, wobei die P-, As- und Sb-Atome zusätzlich direkt an mindestens zwei weitere Heteroatome gebunden sind und wobei je eine der zwei Gruppen an je einen Phenylring eines Xanthen-Grundgerüsts gebunden ist. Die Bindung der Gruppe an den Phenylring erfolgt dabei direkt über das Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Atom oder über ein daran gebundenes Heteroatom.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man

- a) 1,3-Butadien zur Herstellung eines Gemisches monoolefinischer C₅-Mononitrile mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch einer katalytischen Isomerisierung zur zumindest teilweisen Überführung darin enthaltener verzweigter Nitrile zu linearen unterwirft,
- c) das, gegebenenfalls isomerisierte, Nitrilgemisch nochmals mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass wenigstens einer der Schritte a), b) oder c) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR⁵R⁶ stehen, wobei

R^a, R^b, R^c, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COOM⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³⁺X⁻, Alkylen-NE¹E²E³⁺X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^cCH₂O)_xR^d, (CH₂N(E¹))_xR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl be-
deuten,

R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R¹ und/oder R³ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₈-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0018] Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat auf.

[0019] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₃-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0020] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0021] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthaceny und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0022] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0023] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0024] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0025] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalky-

loxy- und Aryloxyreste.

[0026] Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0027] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

5 [0028] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0029] Y^1 und Y^2 stehen vorzugsweise für ein Phosphoratom aufweisende Reste und insbesondere für einen Rest der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$, worin

10 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

15 stehen, worin R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

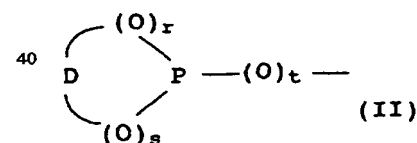
20 X^- für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^8 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0030] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y^1 oder Y^2 oder sind beide Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und/oder die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 und Carboxylat, tragen können.

35 [0031] Bevorzugt sind die Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter Phosphonit- und/oder Phosphitresten der allgemeinen Formel II



45 worin

r, s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und die Summe aus r, s und t mindestens 2 beträgt,

D zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder D einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder D durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

[0032] Der Rest D steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die 1-, oder 2-fach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

[0033] Bei den anellierten Arylen der Reste D handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

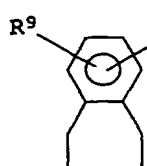
[0034] Wenn die C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke des Restes D durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^h , wobei R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl

steht. Vorzugsweise ist die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes D durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

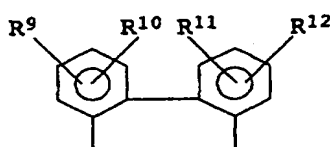
[0035] Wenn die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes D substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke D einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

[0036] Vorzugsweise steht der Rest D für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest D für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

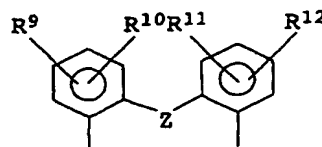
[0037] Vorzugsweise steht der Rest D (d. h. R⁷ und R⁸ gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei D (R⁷ und R⁸ gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.1 bis II.5,



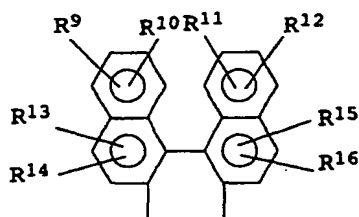
(II.1)



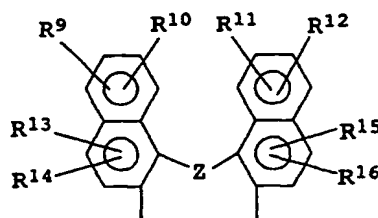
(II.2)



(II.3)



(II.4)



(II.5)

worin

Z für O, S oder NRⁱ steht, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

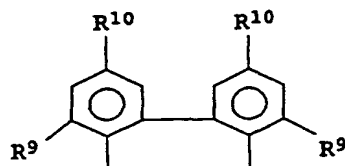
oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NRⁱ unterbrochen ist,

R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

[0038] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.1, worin R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff stehen.

[0039] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.2a

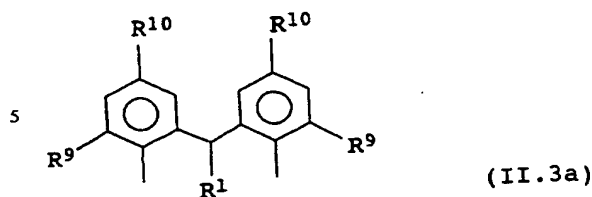


(II.2a)

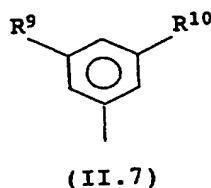
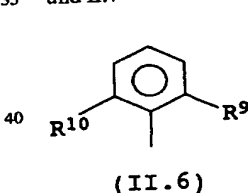
worin

R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, vorzugsweise Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht, R¹⁰ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R¹⁰ kann auch für SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵ oder Alkylen-NE⁴E⁵ stehen.

[0040] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.3a



- 10 worin R^9 und R^{10} die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen, R^1 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.
- 15 [0041] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen.
- [0042] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropoxy-carbonyl, stehen.
- 20 [0043] Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.
- [0044] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen und Z für CR^1 steht, wobei R^1 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.
- [0045] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen, Z für CR^h steht und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropoxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position
- 25 zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.
- [0046] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y^1 oder Y^2 oder sind beide Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R^7 und R^8 nicht gemeinsam für einen Beterocyclus stehen.
- 30 [0047] Vorzugsweise stehen die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Aryl oder Hetaryl, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl (nur für Aryl oder Hetaryl), Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Acyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^4E^5 und Alkylen- NE^4E^5 tragen, wobei E^4 und E^5 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl.
- [0048] Vorzugsweise sind die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander ausgewählt unter den Resten der Formeln II.6 und II.7



- 45 worin R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkylen- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl stehen, worin R^1 , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, M^+ für ein Kation steht und X^- für ein Anion steht.
- 50 [0049] Vorzugsweise stehen in den Formeln II.6 und II.7 die Reste R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl.
- [0050] Vorzugsweise stehen A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S und CR^5R^6 , wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Insbesondere stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Insbesondere stehen R^5 und R^6 beide für Methyl.
- 55 [0051] Vorzugsweise steht einer der Reste A^1 oder A^2 für O oder S und der andere CR^5R^6 . Des Weiteren bevorzugt sind die Reste A^1 und A^2 ausgewählt unter O und S.
- [0052] Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^1 und R^3 für Wasserstoff und R^2 und R^4 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.
- 60 [0053] Vorzugsweise steht wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel wasserlösliche Katalysatoren resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, worin R^d , E^1 , E^2 , E^3 , R^d , R^e , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.
- 65 [0054] Besonders bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff.
- [0055] Wenn R^1 und/oder R^3 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1

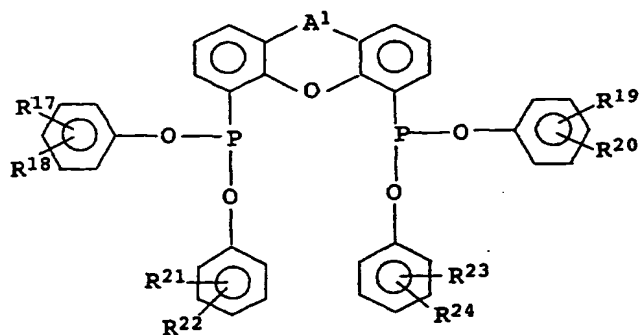
DE 100 46 025 A 1

oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

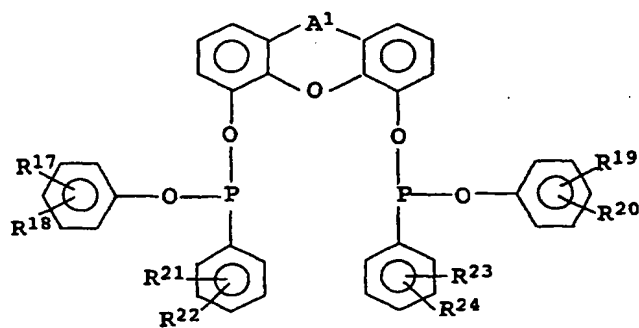
[0056] Bevorzugt steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ , NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quaternierung von Aminen erhältlich ist.

[0057] Bevorzugt steht X^- für Halogenid, besonders bevorzugt Cl^- und Br^- .

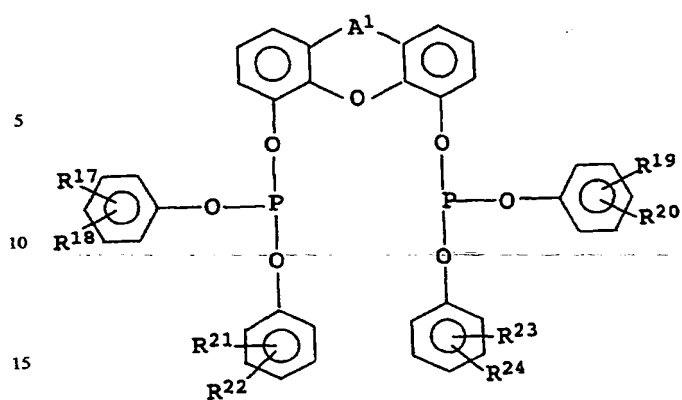
[0058] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.1 bis I.6



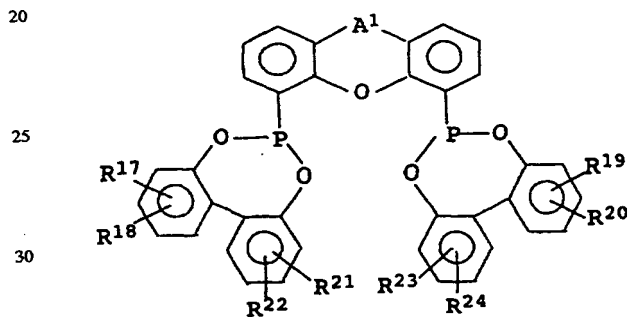
(I.1)



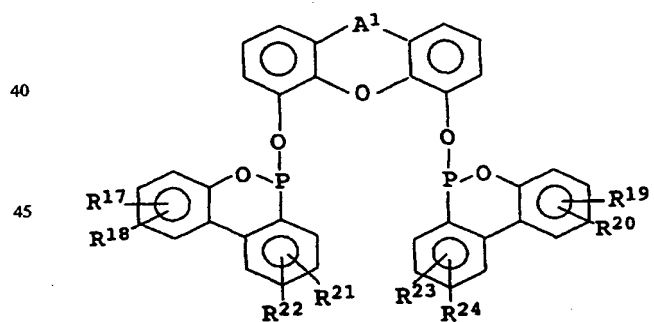
(I.2)



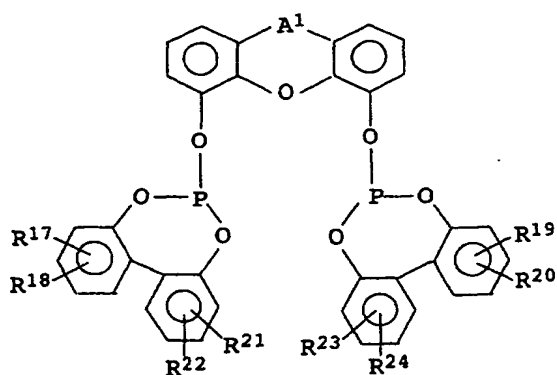
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A¹ für O, S oder CR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, stehen,

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, OR^f, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, SR^f, (CHR⁸CH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und tert.-Butyl, Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

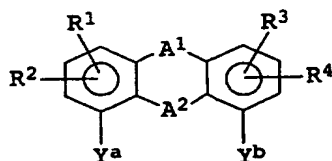
X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

[0059] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können Sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

[0060] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Nickel.

[0061] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel I kann z. B. ausgehen von einer Verbindung der Formel I.a



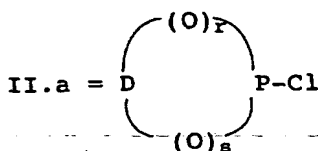
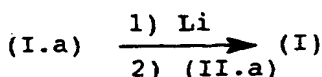
(I.a)

worin

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Reste Y¹ oder Y², wie zuvor definiert, stehen, oder Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, OC(O)CF₃ oder SO₃Me mit Me = Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R² und/oder R⁴ Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder eine Alkoxy-carbonylgruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet, und

A¹, A², R¹, R², R³ und R⁴ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0062] Die Funktionalisierung der Reste Y^a und Y^b zu den Resten Y¹ und Y² kann in Analogie zu bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel I.a, worin Y^a und Y^b für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen, zunächst lithieren und das dabei gebildete Zwischenprodukt mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, beispielsweise eine Verbindung der Formel Cl-P(OR⁷)₂, Cl-P(OR⁷)(OR⁸) oder Cl-P(OR⁷)₂, umsetzen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, worin Y¹ und Y² für einen Rest der Formel II mit t = 0 stehen, erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von I.a mit Verbindungen der Formel II.a gemäß folgendem Schema,



wobei r, s und D die zuvor für die Verbindungen der Formel II angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0063] Anstelle von Verbindungen der Formel I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Halogen}$ können auch solche Verbindungen I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Wasserstoff}$ lithiiert werden, in denen in der Orthoposition von Y^a und Y^b sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxy-carbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693 ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Zielverbindungen I umgesetzt werden.

[0064] In analoger Weise gelingt die Herstellung der Arsen- und der Antimonverbindungen I.

[0065] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren kann man z. B. mindestens einen Liganden der Formel I mit einem Metall, wie Nickel, oder einer Metallverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder einem Metallkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Metallverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Liganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, und die Acetate der zuvor genannten Übergangsmetalle. Dabei wird bevorzugt NiCl_2 eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, wie Na und K, Aluminium, Zink sowie Trialkylaluminiumverbindungen.

[0066] Werden zur Herstellung der Ligand-Metall(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Liganden der Formel I.

[0067] Ein bevorzugter Nickelkomplex ist Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

[0068] Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Metall(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von -70°C bis 150°C , vorzugsweise von 0°C bis 100°C , besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

[0069] Wird zur Herstellung der Ligand-Metall(0)-Komplexe elementares Metall eingesetzt, so liegt dieses vorzugsweise als Pulver vor. Die Umsetzung von Metall und Ligand erfolgt vorzugsweise in einem Produkt der Hydrocyanierungsreaktion als Lösungsmittel, z. B. in einem Gemisch monoolefinischer C_5 -Mononitrile oder bevorzugt in 3-Pentenitril. Gegebenenfalls kann auch der Ligand als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Temperatur liegt in einem Bereich von etwa 0 bis 150°C , bevorzugt 60 bis 100°C .

Schritt a)

[0070] Zur Umsetzung in Schritt a) wird vorzugsweise 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, insbesondere ein C_4 -Schnitt, eingesetzt.

[0071] Vorzugsweise wird zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C_5 -Mononitrile nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0072] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C_4 -Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt.

[0073] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0074] C_4 -Schnitte werden gegebenenfalls vor ihrem Einsatz zur Hydrocyanierung von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und/oder von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im Wesentlichen befreit, da ansonsten u. U. Produkte erhalten werden, bei denen eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Konjugation mit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung steht. Zur Entfernung dieser Komponenten kann der C_4 -Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen werden. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

[0075] Geeignete heterogene Hydrier-Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger

Al_2O_3 , SiO_2 und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

[0076] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C_4 -Schnitt, in Schritt a) kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0077] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

[0078] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0079] Ein geeignetes semikontinuierliches Verfahren umfasst:

- i) Befüllen eines Reaktors mit dem 1,3-Butadien oder einem 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,
- ii) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- iii) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

[0080] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben, im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0081] Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

[0082] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im Wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt im Allgemeinen etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

[0083] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im Wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfasst z. B. die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

[0084] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs in Schritt a) diskontinuierlich. Dabei werden im Wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt ii) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

[0085] Das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch umfasst vorzugsweise im Wesentlichen Nitrile, bei denen die $\text{C}=\text{C}$ - und die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung nicht in Konjugation stehen. Bevorzugt enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische bezogen auf die Gesamtnitrilmenge insgesamt höchstens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,05 Gew.-% an 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril.

[0086] Vorzugsweise enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische bezogen auf die Gesamtnitrilmenge mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% an Nitrilen, die ausgewählt sind unter 3-Pentennitril, 4-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril.

[0087] Vorzugsweise enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische die linearen Pentennitrilisomere im Überschuss gegenüber den verzweigten Isomeren. Bevorzugt beträgt das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,7 : 1, bevorzugt mindestens 1,9 : 1, insbesondere mindestens 2,1 : 1.

Schritt b)

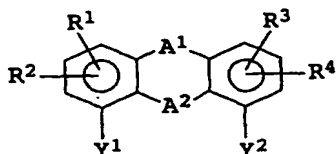
[0088] Gewünschtenfalls kann sich an die in Schritt a) beschriebene Erstaddition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien ein Isomerisierungsschritt anschließen, um den Anteil an linearen Pentennitrilisomeren in dem in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemisch weiter zu erhöhen. Vorteilhafterweise wird dabei mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein hoher Anteil an 3-Pentennitril und 4-Pentennitril erhalten.

[0089] Vorzugsweise katalysieren die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren, die mindestens einen Liganden der allgemeinen Formel I umfassen, zusätzlich zur Stellungsisomerie auch die Doppelbindungsisomerie der linearen Pentennitrilisomeren. Vorteilhafterweise wird dabei bereits in Schritt b) ein hoher Anteil an 4-Pentennitril erhalten, welches durch anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff in Schritt c) zu Adipodinitril als dem erwünschten Wertprodukt führt. Gewünschtenfalls kann die Isomerisierung von 3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aber auch "in situ" in Schritt c) erfolgen.

- [0090] Die Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das, gegebenenfalls in Schritt b) isomerisierte, Nitrilgemisch kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bezüglich geeigneter Reaktoren wird auf die Ausführungen unter Schritt a) Bezug genommen.
- [0091] Die Zweitaddition von Cyanwasserstoff erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 200°C, insbesondere 20 bis 150°C.
- [0092] Der Druck liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar.
- [0093] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile durch Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben.
- [0094] Zu geeigneten und bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung monoolefinischer C₅-Mononitrile wird auf die vorherigen Ausführungen zu Schritt a) Bezug genommen.
- [0095] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile zu linearen in Gegenwart eines Katalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben.
- [0096] Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungsformen des Verfahrens zur katalytischen Isomerisierung wird auf die vorherigen Ausführungen unter Schritt b) Bezug genommen.
- [0097] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Cyanid, eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im Allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im Allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im Allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsrate und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.
- [0098] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren, die chirale Liganden der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydrocyanierung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man
- a) 1,3-Butadien zur Herstellung eines Gemisches monoolefinischer C₅-Mononitrile mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch einer katalytischen Isomerisierung zur zumindest teilweisen Überführung darin enthaltener verzweigter Nitrile zu linearen unterwirft,
- c) das, gegebenenfalls isomerisierte, Nitrilgemisch nochmals mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,
- dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der Schritte a), b) oder c) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

- worin
- A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR⁵R⁶ stehen, wobei
- R^a, R^b, R^c, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
- Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und
- R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^cCH₂O)_xR^d, (CH₂N(E¹))_xR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin
- R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder

Aryl bedeuten,

R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und/oder R^3 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Formel I Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für je einen Rest der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$ stehen, worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^9CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder

Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

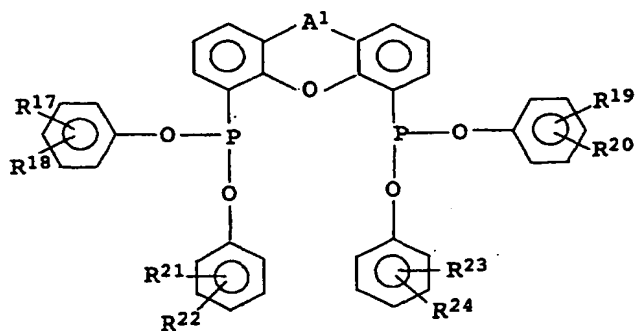
M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

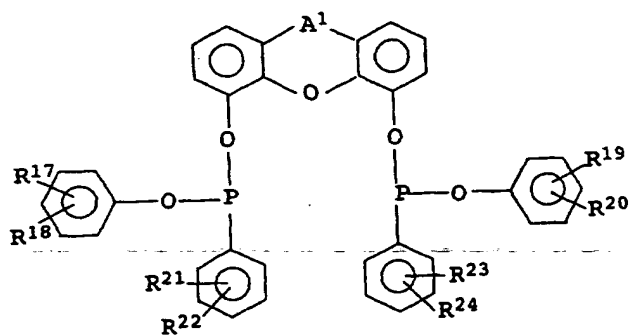
y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^9CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^8 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

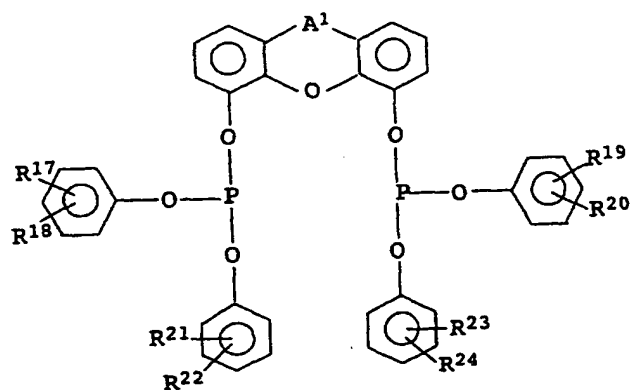
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I.1 bis I.6



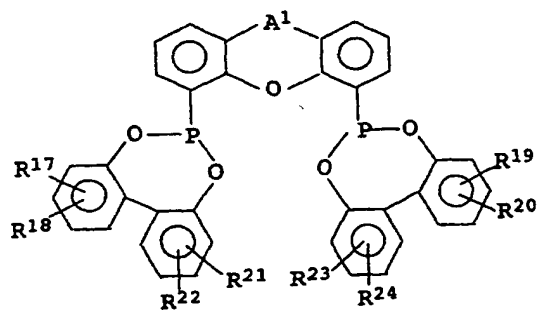
(I.1)



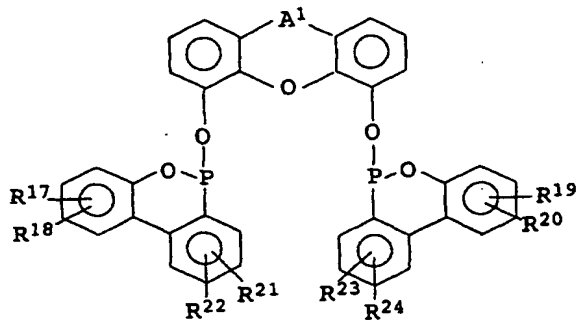
(I.2)



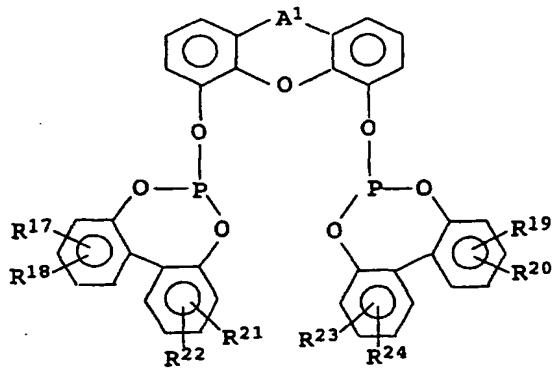
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A¹ für O, S oder CR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, OR^f, SR^f, (CHR⁸CH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe Nickel ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man in Schritt a) 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, bevorzugt einen C₄-Schnitt, einsetzt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch im wesentlichen Nitrile umfaßt, bei denen die C=C- und die C≡N-Bindung nicht in Konjugation stehen.

8. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile durch Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.

9. Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile zu linearen in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)